

2)特許協力条約に基づいて公開された国際出

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 10 月 16 日 (16.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/085028 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08G 65/26, 65/332, C08F 290/14, 299/02, G03F 7/027, 7/038 (74) 代理人: 三浦 良和 (MIURA, Yoshikazu); 〒102-0083 東京都千代田区麹町5丁目4番地クロスサイド麹町Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04195 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 2 日 (02.04.2003) (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-103070 2002 年 4 月 4 日 (04.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-0905 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡崎 明 (OKAZAKI, Akira) [JP/JP]; 〒739-0651 広島県大竹市玖波6-8-2 Hiroshima (JP). 三宅 弘人 (MIYAKE, Hiroto) [JP/JP]; 〒739-0651 広島県大竹市玖波6-8-2 Hiroshima (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: NOVEL POLYETHER COMPOUND CONTAINING ACID GROUP AND UNSATURATED GROUP, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 酸基および不飽和基含有新規ポリエーテル化合物、その製造方法及び樹脂組成物

(57) Abstract: A cyclohexyl ring-containing polyether compound which has, per molecule, two or more polymerizable unsaturated groups represented by (meth)acryloyloxy and one or more acid groups represented by carboxy; a resin composition containing the polyether compound which has high developability with a dilute alkali and sensitivity and is suitable for use in image formation, e.g., for forming a solder resist or pigment-dispersed resist for a printed wiring board, etc.; and a cured article obtained by curing the resin composition.

(57) 要約:

1 分子中に複数の (メタ) アクリロイルオキシ基で代表される重合性不飽和基と一個以上のカルボキシ基で代表される酸基を有するシクロヘキシル環含有ポリエーテル化合物に関するものであり、該ポリエーテル化合物を用いることにより、希アルカリによる高い現像性と感度を有し、プリント基板等のソルダーレジスト、顔料分散レジスト等画像形成用途に好適な樹脂組成物、それを硬化してなる硬化物が得られる。



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

2007.04.01

2007.04.01

明 細 書

酸基および不飽和基含有新規ポリエーテル化合物、その製造方法及び樹脂組成物

技術分野

本発明は、重合性不飽和基を複数個含有し、かつ、酸基を含有するポリエーテル化合物、これを含む樹脂組成物、画像形成材料、それを硬化してなる硬化物、及び該ポリエーテル化合物の製造方法に関する。

本発明の重合性不飽和基を有する多官能のポリエーテル化合物は、インキ、プラスチック塗料、紙印刷、フィルムコーティング、金属コーティング、家具の塗装など種々のコーティング分野、ライニング、接着剤、さらにはエレクトロニクス分野における絶縁ワニス、顔料分散レジスト、絶縁シート、積層板、半導体封止材などの多くの分野に応用が可能である。その上、本発明のポリエーテル化合物は更に酸基を有することにより、希アルカリによる高い現像性と感度を有し、プリント基板等のソルダーレジスト、顔料分散レジスト等、画像形成用途に好適である。

背景技術

紫外線や電子線のような活性エネルギー線を照射することにより硬化する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、印刷関係、塗料関係、電気絶縁関係など種々の用途に、開発され、実用的に使用されている。

その利点として（１）無溶剤で低公害型である、（２）硬化速度が極めて速く製品の生産性が高い、（３）固形分として硬化するので硬化前後における体積変化が極めて小さい、（４）素材による熱損失、または素材に対する熱影響がないため、プラスチック、紙、無機質素材などの塗料、接着剤、液状レジストインキにも種々開発されている。しかし、従来の液状レジストインキは、有機溶剤を現像液として使用しているため、大気汚染の問題がまだ残り、また溶剤が高価なうえ、耐溶剤性、耐酸性にも不安定な点がある。

また、現像液として有機溶剤を使用せずにアルカリ水溶液を用いる方法は特開昭57-164595号公報等で開示されている。

塗料、インキ、接着剤などに汎用されている活性エネルギー線硬化性樹脂として、特開平6-157965に記載されているようなエポキシ樹脂のエポキシ基をアクリル酸やメタクリル酸で開環反応させたエポキシ（メタ）アクリレート樹脂がある。しかしながら、このエポキシ（メタ）アクリレート樹脂は、硬くて脆く柔軟性もなく、硬化時の収縮が大きいという欠点を有している。例えば、紙印刷用のインキとして用いた場合、印刷後の紙面を折り曲げたりするとインキ部分に亀裂が生じるという問題が起こる。

また、鉄やアルミニウムなどの金属上の塗料に利用した場合、塗料を塗布した金属板を折り曲げ加工すると、塗膜が割れてしまい、加工できなかつたり、鉄やアルミニウムなどの金属上に塗布しても接着性が良くないことがある。また、エポキシ基に（メタ）アクリル酸を十分に開環付加させ、且つ酸価を抑えるためには、エポキシ基とカルボキシル基を当量比で反応させる必要があるが、遊離の酸成分を残さないようにするために反応温度を上げたり、熟成時間を延ばしたり、又反応触媒を多量に仕込まなければならず、製造効率が低下したり、反応溶液の着色が強くなったりする問題がある。

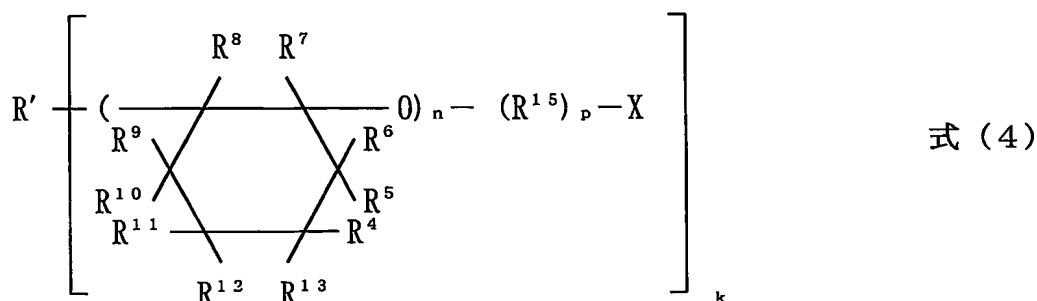
これらの問題解決のため、特開平4-164921号公報及び特開平4-258617号公報に記載されている式（3）のアクリレート系化合物が有効であることが分かっている。但し、この式（3）のアクリレート系化合物は樹脂骨格にカルボキシル基を有さず、アルカリ現像性が無く、有機溶剤を現像液として使用する必要がある。

本発明はアルカリ現像性及び感度を向上させた化合物、その製造方法、それを用いた樹脂組成物、及びその硬化物を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者は上記事情に鑑み、優れた活性エネルギー線硬化性組成物および硬化物を与える硬化性化合物の開発を鋭意検討した結果、本発明の重合性不飽和基を複数個有し、更に酸基を有するポリエーテル化合物を見出し、さらに該化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物を用いることにより、高い現像性を持ち、かつ光感度の高い硬化物が得られる新規のポリエーテル化合物を製造することができることを見出し、本発明に到った。

本発明の第1は、1分子中に複数の重合性不飽和基と一個以上の酸基を有する下記式(4)で表されるポリエーテル化合物を提供する。



[式(4)において、

R' は1分子中に m 個の活性水素を含有する有機化合物 RH_m の残基 $-RH_{m-k}$ または該残基に由来する基(ここで、 m は1~30の整数であり、 k は1~ m である。)であり、

$R^4 \sim R^{13}$ は水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基、又は重合性不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基(ここで重合性不飽和基は $-OCO-CR^3=CR^1R^2$ を含み、 $R^1 \sim R^2$ は水素原子、 R^3 は水素原子若しくは $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基であり、炭化水素基と $-OCO-CR^3=CR^1R^2$ の間には他の基が介在していてもよい)であり、かつ、 $R^4 \sim R^{13}$ の少なくとも1つは該重合性不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基であり、

R^{15} は多塩基酸無水物の残基であり、

X は $-COOH$ 、 $-PO(OH)_a(OR)_b$ または $-SO_3R$ (ここで、 R は水素、メチル基またはエチル基であり、 a は1または0であり、 $a+b=2$ である。)であ

り、

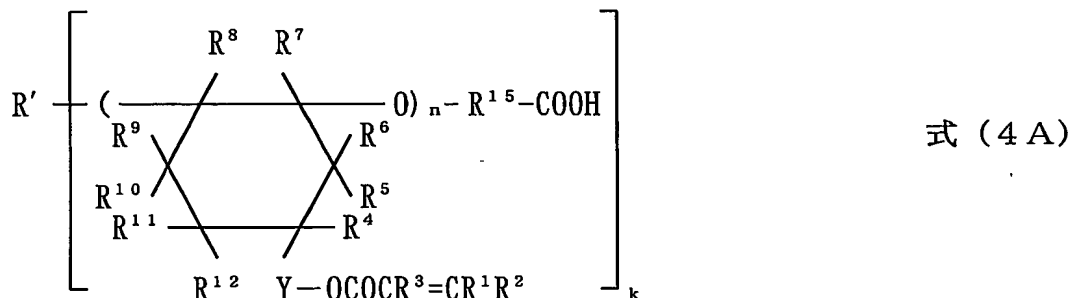
n は 1 以上の整数であり、1 分子中における n の合計は 2 ～ 50 であり、

p は X が $-PO(OH)_a(OR)_b$ または $-SO_3R$ の場合は 0 であり、 X が $-COOH$ の場合は 1 以上の整数である。]

本発明の第 2 は、重合性不飽和基が (メタ) アクリロイルオキシ基である本発明の第 1 に記載のポリエーテル化合物を提供する。

本発明の第 3 は、酸基がカルボキシル基である本発明の第 1 に記載のポリエーテル化合物を提供する。

本発明の第 4 は、1 分子中に複数の (メタ) アクリロイルオキシ基と一個以上のカルボキシル基を有する下記式 (4A) で表される本発明の第 1 に記載のポリエーテル化合物を提供する。



[式 (4A) において、

R' は 1 分子中に m 個の活性水素を含有する有機化合物 RH_m の残基 $-RH_{m-k}$ または該残基に由来する基 (ここで、 m は 1 ～ 30 の整数であり、 k は 1 ～ m である。) であり、

$R^4 \sim R^{12}$ は、水素原子又は $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素であり、

$-OCO-CR^3=CR^1R^2$ は (メタ) アクリロイルオキシ基であり、

Y は以下の構造式のいずれかのものであり、

$-(CH_2)_{n1}-$

$-(CH_2)_{n1}-(OCO(CH_2)_4)_{n2}-$

$-(CH_2)_{n1}-(OCO(CH_2)_5)_{n2}-$



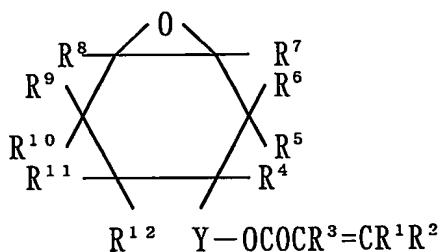
(ここで $n1$ は 1～6 であり、水素の一部はメチル基、エチル基、プロピル基で置換されていてもよく、 $n2$ は 1～10 である。)、

R^{15} は多塩基酸無水物が開環して生じた残基であり、

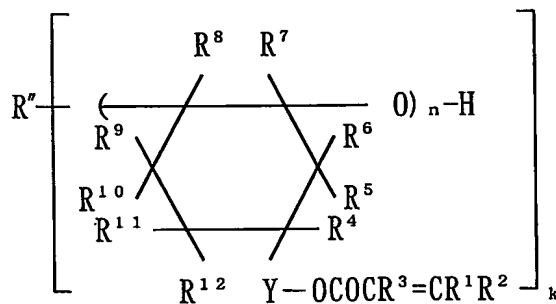
n は 1 以上の整数であり、1 分子中における n の合計は 2～50 である。]

本発明の第 5 は、多塩基酸無水物がテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3, 4, 5, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸の群から選ばれる少なくとも一つである本発明の第 1 から 4 のいずれかに記載のポリエーテル化合物を提供する。

本発明の第 6 は、1 分子中に m 個の活性水素を含有する有機化合物 RH_m がカルボン酸類、アルコール類、フェノール類、アミン類、チオール類、またはシラノール類（これらを R^*H_m で表し、 m は 1～30 の整数である。）と下記式 (2 A) で表される化合物とを反応させてなる下記式 (3 A) で表される化合物に多塩基酸無水物を反応させてなる、下記式 (4 A') で表される本発明の第 1 に記載のポリエーテル化合物を提供する。



式 (2 A)



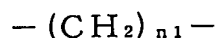
式 (3 A)

[式 (2 A) において、

R^1 および R^2 は水素原子、 R^3 は水素原子またはメチル基であり、

$R^4 \sim R^{12}$ は水素原子、メチル基、エチル基又はプロピル基であり、

Y は以下の構造式のいずれかのものであり、



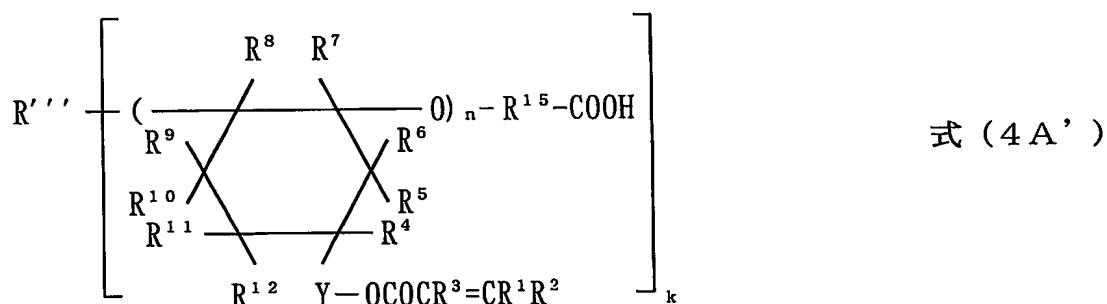
(ここで n_1 は 1～6 であり、水素の一部はメチル基、エチル基、プロピル基で置換されていてもよく、 n_2 は 1～10 である。)

[式 (3A) において、

R'' はカルボン酸類、アルコール類、フェノール類、アミン類、チオール類、またはシラノール類の残基 $-R^*H_{m-k}$ (ここで、 m は 1～30 の整数であり、 k は 1～ m である。) であり、

$R^1 \sim R^{12}$ 及び Y は、式 (2A) の場合と同じであり、

n は 1 以上の整数であり、1 分子中における n の合計は 2～50 である。]



[式 (4A') において、

R''' は残基 $-R^*H_{m-k}$ 又は該残基の多塩基酸無水物との反応に由来する基であり、

$R^1 \sim R^{12}$ 、 Y 及び n は式 (3A) の場合と同じであり、

R^{15} は多塩基酸無水物の残基である。]

本発明の第 7 は、1 分子中に m 個の活性水素を有する有機化合物がトリメチロールプロパンである本発明の第 1～6 のいずれかに記載のポリエーテル化合物を提供する。

本発明の第 8 は、式 (2A) で表される化合物が 3, 4-エポキシシクロヘキシル

メチル（メタ）アクリレートである本発明の第6または7に記載のポリエーテル化合物を提供する。

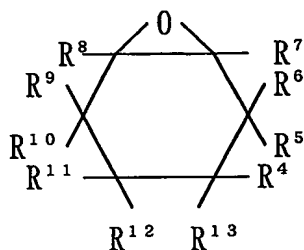
本発明の第9は、酸価（固形分換算値）が5～150 KOHmg/gである本発明の第1～8のいずれかに記載のポリエーテル化合物を提供する。

本発明の第10は、本発明の第1～9のいずれかに記載のポリエーテル化合物と、他の硬化性樹脂および／またはエチレン性不飽和化合物を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物を提供する。

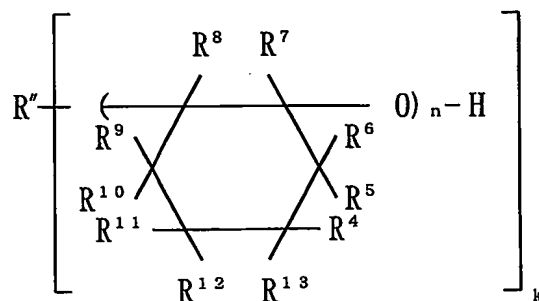
本発明の第11は、他の硬化性樹脂が（メタ）アクリル酸－（メタ）アクリル酸エステル共重合体に本発明の第6に示される式（2A）で表される化合物を付加させてなる樹脂である本発明の第10に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第12は、本発明の第10または11に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物を提供する。

本発明の第13は、1分子中にm個の活性水素を有する有機化合物RH_m（ここで、mは1～30）と下記式（2）で表される化合物を反応させて下記式（3）で表される化合物を得る工程、



式（2）



式（3）

[式（2）において、

R⁴～R¹³は水素原子、C₁～C₁₀の炭化水素基、又は重合性不飽和基を有するC₁～C₁₀の炭化水素基（ここで重合性不飽和基は－OCO－CR³＝CR¹R²を含み、R¹～R²は水素原子、R³は水素原子若しくはC₁～C₁₀の炭化水素基であり、炭化水素基と－OCO－CR³＝CR¹R²の間には他の基が介在していてもよい）で

あり、かつ、 $R^4 \sim R^{13}$ の少なくとも1つは該重合性不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基である。]

[式(3)において、

R'' は1分子中に m 個の活性水素を有する有機化合物の残基— RH_{m-k} (ここで、 m は1～30の整数であり、 k は1～ m である。)であり、

$R^4 \sim R^{13}$ は、式(2)の場合と同じであり、

n は1以上の整数であり、1分子中における n の合計は2～50である。]

及び、

上記で得られた式(3)で表される化合物に多塩基酸無水物、リン酸、リン酸エチル、リン酸ジエチル、グルコースリン酸のモノアルキルエステルもしくはジアルキルエステル、硫酸、メチル硫酸、エチル硫酸のいずれかを反応させる工程からなる本発明の第1に示される式(4)で表されるポリエーテル化合物の製造方法を提供する。

本発明の第14は、化学当量比(式(3)で表される化合物/多塩基酸無水物)が1～30である本発明の第13に記載のポリエーテル化合物の製造方法を提供する。

本発明の第15は、酸素を含む混合気体を反応系に通気する本発明の第13又は14に記載のポリエーテル化合物の製造方法を提供する。

本発明の第16は、本発明の第1に示される式(4)で表されるポリエーテル化合物及び、他の硬化性樹脂および/またはエチレン性不飽和化合物を必須成分とする画像形成材料を提供する。

本発明の第17は、他の硬化性樹脂が(メタ)アクリル酸—(メタ)アクリル酸エステル共重合体に本発明の第6に示される式(2A)で表される化合物を付加させてなる樹脂である本発明の第16に記載の画像形成材料を提供する。

図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で得られた式(3)に該当する化合物の 1H -NMRチャート

である。

第2図は、実施例1で得られた式(4)に該当する化合物の¹H-NMRチャートである。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態を説明する。

開始剤（活性水素を有する有機化合物R H_m）

本発明の目的化合物である不飽和基含有ポリエーテル化合物の合成の第一段目において、反応原料として、1分子中に1個以上の活性水素を有する有機化合物R H_mが用いられる。これらとしては、カルボン酸類、アルコール類、フェノール類、アミン類、チオール類、シラノール類が挙げられる。

該カルボン酸の具体的な例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、動植物油から得られる脂肪酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ピフェニルテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸、テトラカルボキシベンゾフェノン、(メタ)アクリル酸β-カルボキシエチル、2-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレートなどが挙げられる。

該アルコール類の具体的な例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコールのような芳香族アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタン

ジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、オキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールS等の多価アルコール等、その他（メタ）アクリル酸エステルモノマーである、2-ヒドロキシエチルアクリレートや2-ヒドロキシエチルメタクリレートも使用可能である。

該フェノール類としては、フェノール、クレゾール、カテコール、ピロガロール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂などがある。

該アミン類としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、ベンジルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、4, 4-ジアミノジフェニルメタン、イソホンジアミン、トルエンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、エタノールアミン等がある。

該チオール類としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、フェニルメルカプタン等が挙げられる。

さらに、その他の1個以上の活性水素を有する化合物としてはシラノール基を有するシリコン化合物や、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加水分解物、澱粉、セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース、アクリルポリオール樹脂、スチレンアリルアルコール共重合樹脂、スチレン-マレイン酸共重合樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ポリエステルカルボン酸樹脂、ポリカプロラク톤ポリオール樹脂、ポリプロピレンポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカーボネートポリオール類及び水酸基を有するポリブタジエン、ヒドロキシエチルセルロース、酢

酸セルロースなどのセルロース系ポリマーがある。

これら1個以上の活性水素を有する化合物であればどのようなものでも用いることが出来、それらは2種以上混合してもよい。なお、上記化合物 RH_m を使用することなく、原料中の水分を開始剤として作用させて式(3)で表されるポリエーテル化合物を形成させることもできる。

上記化合物 RH_m と式(2)で表される化合物の反応時には、触媒を使用することが好ましい。触媒としては、 BF_3 、 $ZnCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $SnCl_4$ 等のルイス酸又はコンプレックス類を挙げることができる。さらに、スルホニウム系、アイオニウム系等の光を照射することにより酸を発生する光カチオン触媒も使用することができる。これらの触媒は、反応物に対して0.01~10重量%用いることが好ましく、特に0.1~5重量%の範囲で使用する事が好ましい。触媒の使用量が0.01重量%より少ないと反応に長時間を要するので好ましくない。また、10重量%を超えて使用すると副反応が起こりやすく、生成物が着色したり、ゲル化したりするので、好ましくない。

不飽和基含有ポリエーテル化合物(3)の合成

化合物 RH_m と前記式(2)で表される化合物の反応は、活性水素の1化学当量に対して、式(2)で表される化合物のエポキシ基が3~50当量比で使用する事が必須であり、特に5~30当量比が好ましい。3当量比未満であると、得られるポリエーテル化合物を硬化組成物としたときの硬化物の塗膜硬度も低下して好ましくない。また、50当量比を超えるとゲル化し易くなることや液粘度が高くなりすぎてハンドリングや紫外線硬化時の感度等が悪化し、好ましくない。

さらに、反応時間は、0.5~24時間が好ましく、特に好ましくは2~5時間である。反応温度は、-50~100℃が好ましく、特に-20℃~50℃が好ましい。100℃を超えるようであればゲル化が起こりやすくなるとともに着色が激しくなる。

ゲル化や着色を抑制するためには、前記特開平4-164921号公報や特開平

4-258617号公報において記されるような活性水素を有していない溶媒を使用することもできる。該溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族溶媒その他エーテル、脂肪族炭化水素、エステル類等が挙げられる。

又、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等の他、活性水酸基や活性カルボキシル基を有さないアクリルモノマー等を使用することもできるが、トルエンやキシレンのような炭化水素系を使用することが望ましい。

溶媒の使用量は、出発原料に対して重量比で0.2倍量～5倍量、好ましくは、0.5～3倍量である。溶媒の使用比が、0.2倍量より低いと生成物の粘度が高くなるため、反応熱の除熱が難しくなり、得られる生成物が着色するので好ましくない。逆に、5倍量より多くなると、後述する式(4)で表される1分子中に複数の重合性不飽和基と一個以上の酸基を同時に有するポリエーテル化合物を含む硬化性樹脂組成物の硬化速度が遅くなり、かつ、硬化物の物性が劣るので好ましくない。

又、上記特開平4-258617号公報には、反応液に50～10,000ppmのハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、メチルハイドロキノン、p-ベンゾキノン、フェノチアジン等の重合防止剤の為に添加しなければならない、と記載されているが、活性水素を有する重合禁止剤は、合成中に基質と反応し、その効果は失われるため、本発明の製造方法においては、ゲル化を防ぐために反応時に空気等の酸素含有気体を通気することが好ましい。酸素含有気体を通気しない場合、化合物RH_m1当量に対して式(2)で表される化合物の当量比が2未満の時はゲル化しにくい、式(2)の当量比を上げていくとゲル化する。工業的製造においては安全上、窒素と空気を混合して7%程度の酸素濃度の混気を作って用いることが望ましい。

なお、活性水素を有する化合物RH_mと式(2)で表される化合物の反応においては、オキシラン酸素のR⁸側でオキシラン環が開環してもR⁷側で開環してもよい。更に、生成物に式(2)で表される化合物が反応してポリエーテル化合物を生成す

る反応においても同様である。本明細書の式(3)においては、全てR⁸側で開環したものとして表している。

不飽和基含有脂環式エポキシ化合物(式(2)で表される化合物)

式(2)で表される化合物としては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどがある。なお、式(2)では表されないが、ビニルヘキセンモノエポキサイド、シクロヘキセンオキサイド、α-ピネンオキサイド、エポキシ化テトラヒドロベンジルアルコール、及びカプロラクトン変性エポキシ化テトラヒドロベンジルアルコールなども式(2)で表される化合物と同様に使用可能である。

中でも3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート(ダイセル化学工業(株)製、Cyclomer A-200等)が好ましい。

酸基および不飽和基含有ポリエーテル化合物(4)の合成

以上のようにして得られた式(3)のポリエーテル化合物を、更に多塩基酸無水物と反応させることにより、本発明に係る式(4)で表される1分子中に複数の重合性不飽和基と一個以上の酸基等を有するポリエーテル化合物が得られる。

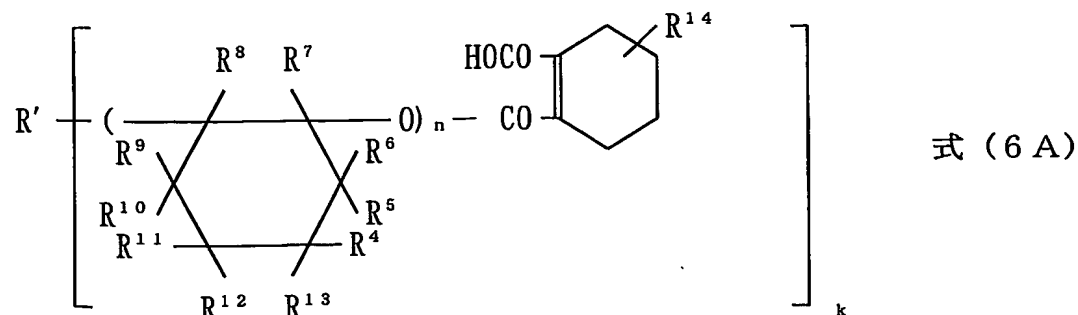
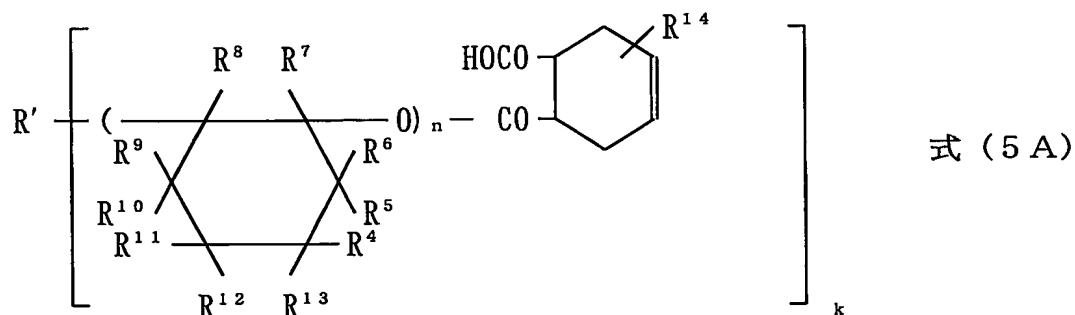
多塩基酸無水物等

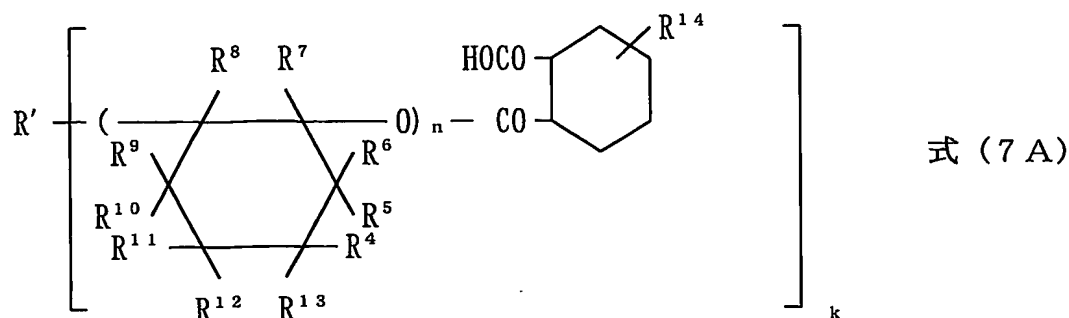
該多塩基酸無水物には特に制限はなく、飽和多塩基酸無水物や不飽和多塩基酸無水物のいずれをも又それ自身で既にカルボキシル基等の酸基を含有している二塩基酸無水物も使用することができる。このような多塩基酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ナジック酸、テトラヒドロ無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルブテニルテトラヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸、オクテニル無水コハク酸、ペ

ンタドデセニル無水コハク酸、クロレンド酸無水物、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水トリメリット酸、無水ヘット酸、無水ハイミック酸、無水アジピン酸、無水アゼライン酸、無水セバシン酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。これらの中で、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸及びメチルテトラヒドロ無水フタル酸が好適に使用することができるが、これらの中でも、脂環式多塩基酸無水物が特に好ましい。本発明において、多塩基酸無水物は、1種を単独で使用するができ、あるいは2種以上を組み合わせ使用することもできる。

多塩基酸無水物は、好ましくは脂環基を含むものである。

例えば、多塩基酸無水物として、1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、3, 4, 5, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、3-または4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-または4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸を用いた場合、得られる式(4)のポリエーテル化合物はXが-COOHであり、以下のような構造式を有することになる。





[式 (5 A)、(6 A)、(7 A) において、 R^{14} は水素原子、若しくはメチル基等のアルキル基である。]

式 (4) において、X が $-\text{PO}(\text{OH})_a(\text{OR})_b$ の場合、多塩基酸無水物の代りに磷酸及び磷酸エチル、磷酸ジエチル、グルコース磷酸等のモノアルキルエステルやジアルキルエステル等（磷酸類）が使用される。

また、式 (4) において、X が $-\text{SO}_3\text{R}$ の場合、多塩基酸無水物の代りに硫酸及びエチル硫酸やメチル硫酸等の酸性硫酸エステル等（硫酸類）が使用される。

また、多塩基酸無水物や磷酸類、硫酸類との反応は、式 (3) のポリエーテル化合物を合成する際に用いた反応媒体を分離することなく反応希釈剤溶液のまま行うこともできるし、反応希釈剤を分離して行ってもよい。

また、多塩基酸無水物をトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、イソプロパノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類、石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤、セロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類、カルピトール、ブチルカルピトールなどのカルピトール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ブチルカルピトールアセテートなどの酢酸エステル類やメチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類などの有機溶剤に溶解して添加反応させてもよい。

また、これらの有機溶剤のほかに、反応希釈剤として光重合性モノマーを用いる

こともできる。反応希釈剤として用いることができる光重合性モノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレートなどの単官能アクリレート化合物、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、多官能エポキシアクリレート類などの多官能アクリレートなどを挙げることができる。なお、（メタ）アクリレートは、アクリレート及びメタクリレートの両者を示すものである。

本発明において、これらの反応希釈剤は1種を単独で使用することも、あるいは2種以上を組み合わせることもできる。本発明において、式（3）のポリエーテル化合物と多塩基酸無水物との反応は、酸素を含む混気の通気下でハイドロキノンやメトキノン等の重合禁止剤の存在下、80～120℃で行うことが好ましい。反応温度が80℃未満であると、反応速度が遅く、反応に長時間を要するおそれがある。反応温度が120℃を超えると多官能アクリレートが熱重合を起こし、反応中にゲル化を生ずるおそれがある。このとき必要に応じて、トリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニ

ルホスフィン等のリン化合物等を触媒として添加してもよい。

本発明のポリエーテル化合物は、前記の合成法から明らかなように、前記式(4)で表される。

式(4)において、1分子中における n の合計は2～50であり、好ましくは、5～20である。但し k 個の各構造は、互いに同じでも、異なってもよく、各構造における n は互いに同じでも、異なってもよい。 n の合計が50より多いと、式(4)で表わされるポリエーテル化合物中の不飽和基の数が必要以上に多くなり、硬化性樹脂として使用した場合、架橋密度が高くなりすぎて得られる硬化膜が脆くなり、好ましくない。

また、式(4)で表わされるポリエーテル化合物の酸価(固形分換算値)としては、アルカリ現像性や感度を考慮すると、通常は5～150 KOHmg/g、好ましくは、25～150 KOHmg/gであり、更に好ましくは45～140 KOHmg/gである。酸価が5 KOHmg/g未満であると、ソルダーフォトレジストインキ組成物として使用した場合、希アルカリによる現像性が低下するおそれがあり、酸価が150 KOHmg/gを超えると、硬化性樹脂組成物とした場合、保存安定性が低下するおそれがある。

なお、1分子中に m 個の活性水素を含有する有機化合物 RH_m として、 m が2以上の多価化合物を使用した場合、上記式(4)の R' としては、それが有する活性水素が上記式(2)で表される化合物の k 個と反応して、 $m-k$ 個残っている場合の $-RH_{m-k}$ の他、残りの活性水素が、多塩基酸化合物等と反応した等の各種場合があり得る。前記式(3)の R'' も R' と同様である。本明細書で「該残基に由来する基」とはこのような場合をいう。

具体例を挙げると、1分子中に m 個の活性水素を含有する有機化合物として、トリメチロールプロパンを使用した場合を式(3)の化合物でみると、 R'' は残基 $CH_3CH_2C(CH_2OH)_2CH_2O-$ (残りの活性水素は全部未反応)である場合の他、これに含まれる2個の活性水素の内の1個または2個全部を各々反応の起点

とし、式（２）の化合物が反応したもの、すなわち式（３）の R' を除いた構造と同様の構造を１個又は２個有する「該残基に由来する基」を持つこととなる。残基中の２個の活性水素が全て反応した場合は合計３個の前記構造（分子全体として分岐）となり得る。トリメチロールプロパンの場合の式（３）に相当する化合物に更に多塩基酸無水物等を反応させて得られる式（４）に相当するエーテル化合物においても同様である。

樹脂組成物

本発明の樹脂組成物は、前記（４）で表されるポリエーテル化合物を１５重量％以上含むものが好ましい。本発明の樹脂組成物は、前記本発明のポリエーテル化合物と、（メタ）アクリル酸－（メタ）アクリル酸エステル共重合体に前記式（２Ａ）で表される化合物を付加させてなる樹脂のような硬化性樹脂および／またはエチレン性不飽和化合物とのブレンド物が挙げられる。

該硬化性樹脂の具体例としては、ダイセル化学工業製の「ACA200またはCyclomer P」がある。

該エチレン性不飽和化合物の具体例としては、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、オクチルノデシル（メタ）アクリレート、エトキシフェニル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、 γ -ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，６-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、変性ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ（メタ）アクリレート、各種PEGジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ（メタ）アクリレート、グリセリンプロボキシトリトリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレ

ート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAエトキシレートジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ラクトン変性可とう性（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリロイルホスフェート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これら、エチレン性不飽和化合物は、公知の方法によって合成できるし又容易に市場より入手できる。

また式（4）で表されるポリエーテル化合物を他の重合性オリゴマーである各種のエポキシアクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、不飽和ポリエステルやポリエステル（メタ）アクリレート及びポリエーテル（メタ）アクリレートやこれらのポリマー等と併用使用してもよい。

上記（メタ）アクリル酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体に式（2A）で表される化合物を付加させてなる樹脂やエチレン性不飽和化合物は、必要に応じて1種又は2種以上を任意の割合で混合使用することができる。

（メタ）アクリル酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体に前記式（2A）で表される化合物を付加させてなる樹脂やエチレン性不飽和化合物の使用量は、樹脂組成物中、1～85重量%、好ましくは、10～80重量%の範囲で使用される。

樹脂組成物の硬化

本発明の樹脂組成物は、熱硬化させることもできるが、紫外線、電子線、X線、 γ 線のような活性エネルギー線を照射することにより硬化することができ、紫外線を用いて硬化させることが最も一般的である。例えば、低圧又は高圧水銀灯、キセノン灯を用いて紫外線を照射すれば容易に硬化する。

本発明の樹脂組成物は、各種基材、例えば、紙、金属、プラスチック、ガラス、セラミック、コンクリート及び木等に対するコーティング剤、塗料、インキ、レジスト等として有用である。紫外線による硬化の場合には、通常、光重合開始剤を使用する。

光重合開始剤としては、公知のどのような光重合開始剤であってもよいが、配合後の貯蔵安定性のよいことが要求される。このような光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル系、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、4'-フェノキシ-2, 2-ジクロロアセトフェノンなどのアセトフェノン系、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-ドデシル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノンなどのプロピオフェノン系、ペンジルジメチルナタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び2-エチルアントラキノン、2-クロルアントラキノンなどのアントラキノン系、その他、チオキサントン系光重合開始剤等が挙げられる。

これら光重合開始剤は、一種でも、二種以上を任意の割合で混合使用してもかまわない。その使用量は、通常樹脂組成物の0.1～30重量%であり、好ましくは1～20重量%である。さらに、好ましくは1～5重量%である。光重合開始剤の使用量が0.1重量%未満では、硬化速度が遅く、より強いエネルギーの照射装置を必要とし、安全性、生産性および経済性において問題があり、逆に、30重量%を超える量を使用しても硬化速度は向上せず、むしろ、硬化物の物性が低下するので、好ましくない。

本発明の樹脂組成物は、所望により、重合禁止剤、シランカップリング剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、レベリング剤、消泡剤、顔料、無機充填剤、有機溶剤を使用することができる。本発明の樹脂組成物は各成分を均一に混合することにより得ることができる。

本発明の樹脂組成物を基材に塗布する方法としては、スピンコート法、ロールコ

ート法、デIPPING法、スプレー法、カーテンフローコート法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、グラビアコート法等を挙げることができる。

本発明の樹脂組成物は必要に応じて前記他の硬化性樹脂以外の硬化性樹脂とブレンドすることにより、画像形成材料として使用することもできる。

実施例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものでない。

なお、実施例および比較例中の部は、重量部である。

(実施例 1)

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた 5 リットル反応器に、トリメチロールプロパン (TMP) 13.4 部と、前記式 (2) 構造を持つ化合物である 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート (ダイセル化学工業 (株) 製、Cyclomer A-200) 27.30 部およびトルエンを 154.0 部仕込み、液温を 35℃ に昇温し、次いで三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体 4.1 部を約 3 時間で滴下し、反応を行なった。滴下終了後、混合液のオキシラン酸素濃度が 0.05 % 以下になるまで反応させた。なお、反応終了まで反応中のラジカル重合によるゲル化を防ぐために 7 % の酸素になる窒素と空気の混気を 83 ml / 分で液中に通気させた。

得られた式 (3) に該当する化合物 (ここでは、ポリアクリレート系化合物という) の固形分 (120℃、1 時間での乾燥残分) や粘度及び GPC による分子量は次の通りであった。固形分 65.4 %、粘度 (25℃) 181 cps、酸価 = 2.5 KOHmg / g、Mw = 3,640、Mn = 1,760

得られたポリアクリレート系化合物をトルエン溶液のまま ¹H-NMR 測定を行い構造確認した。NMR チャートを第 1 図に示す。

第 1 図の NMR チャートにおいて、7.2 ppm (ピークの一部は化学式のため欠けている) 及び 2.3 ppm は溶媒であるトルエンのプロトンピークである。上

記で得られたポリアクリレート系化合物による吸収は、 $6.4 \sim 5.8$ ppm (3 H) (以下、() 内はプロトン数を示す。) にアクリロイルオキシ基によるピーク、 4 ppm (2 H) がシクロ環とアクリロイドに挟まれたメチレンのピーク、 3.5 ppm (2 H) はメインのエポキシ開環部のピークで、他にTMPの水酸基に隣接したメチレンのプロトン及び樹脂末端水酸基のプロトンが重なっている。

更に 2.0 ppm (1 H) はシクロ環上の3級炭素に付くプロトンで、 $1.9 \sim 1.2$ ppm (6 H) のピークがシクロ環上の2級炭素に付くプロトンである。夫々の基のプロトン強度比がほぼ理論値であることが確認でき、式(2)のエポキシ部が完全に開環していることが分かる。

また、開環の開始剤として用いたトリメチロールプロパンのメチル基(3 H)の 0.9 ppmの吸収強度と先のシクロ環上の3級炭素に付く1 Hプロトンの強度比は2 : 10であり、仕込みm o l 比の1 : 15からの理論値に合致していることが確認できる。

以上のように得られたポリアクリレート系化合物にさらに二塩基酸無水物であるテトラヒドロ無水フタル酸を以下のように付加反応させた。

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた500 ml 反応器に、ポリアクリレート系化合物のトルエン溶液(固形分: 65%) 300部とテトラヒドロ無水フタル酸31部及びハイドロキノンモノメチルエーテル0.33部を仕込み、液温を 90°C に昇温、次いでイミダゾール0.83部を添加し、付加反応を進め反応中経時的にサンプリングして、酸価及びGPC測定を行った。反応は10時間行い、酸価はこの反応の理論値の 35 KOHmg/g に対して 36 KOHmg/g であること(固形分換算酸価 $=51\text{ KOHmg/g}$)、又GPC測定ではテトラヒドロ無水フタル酸による低分子量側のピークがほぼなくなったことを確認した。

得られた式(4)のポリエーテル化合物(ここでは、酸無水物付加ポリアクリレート系化合物という)の固形分(120°C 、1時間乾燥)や粘度及びGPCによる分子量は次の通りであった。固形分69.2%、粘度(25°C) $1,600\text{ cps}$ 、 $M_w=3,740$ 、 $M_n=1,810$

この二塩基酸無水物付加ポリアクリレート系化合物をトルエン溶液のまま¹H-NMR測定を行い構造を確認した。NMRチャートを第2図に示す。

第2図のNMRチャートでは、第1図のNMRチャートに対して、テトラヒドロ無水フタル酸（THPA）による次の3ピークが追加されている。先ず5.7 ppmはTHPAの二重結合部のメチンプロトンによるピークで、3.0 ppmはTHPAのエステルが隣接するメチンプロトンによるものである。これら2つのピークはTHPA単体及びこの反応初期のサンプルでは夫々6.0 ppmと3.4 ppmにみられるがポリアクリレート化合物との結合によりピーク位置がシフトしている。最後にTHPAのメチレン部（4H）の吸収は2.6 ppm（2H）及び2.3 ppm（2H）に分かれて吸収がみられる。2.3 ppmのピークは媒体のトルエンのメチル基による吸収と重なるが、5.7、3.0、2.6 ppmのプロトン強度比がほぼ等しいことが確認できた。又、これらの強度と4.0 ppmのアクリロイルオキシ基とシクロ環に挟まれるメチレンの強度比を比較すると4：19であり、仕込みm o l 比の3：15と合致していることが確認できた。

（実施例2）

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた3リットル反応器に、トリメチロールプロパン（TMP）134.2部と、前記3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート1092部およびトルエンを650部仕込み、液温を35℃に昇温、次いで三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体16.4部を約3時間で滴下し、反応を行なった。滴下終了後、混合液のオキシラン酸素濃度が0.05%以下になるまで反応させた。なお、反応終了まで反応中のラジカル重合によるゲル化を防ぐために7%の酸素になる窒素と空気の混気を50ml/分で液中に通気させた。

得られたポリアクリレート系化合物の固形分（120℃、1時間乾燥）や粘度及びGPCによる分子量は次の通りであった。固形分64.5%、粘度（25℃）98cps、酸価=2.0KOHmg/g、Mw=1,410、Mn=1,020

得られたポリアクリレート系化合物にさらに、テトラヒドロ無水フタル酸を以下

のように付加反応させた。

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた500ml反応器に、ポリアクリレート系化合物のトルエン溶液（固形分：65%）300部とテトラヒドロ無水フタル酸72.5部及びハイドロキノンモノメチルエーテル0.33部を仕込み、液温を90℃に昇温、次いでイミダゾール0.83部を添加し、付加反応を進め反応中経時的にサンプリングして、酸価及びGPC測定を行った。反応は10時間行い、酸価はこの反応の理論値の72KOHmg/gに対して74KOHmg/gであること（固形分換算酸価103KOHmg/g）、又GPC測定ではテトラヒドロ無水フタル酸による低分子量側のピークがほぼなくなったことを確認した。

得られた酸無水物付加ポリアクリレート系化合物の固形分（120℃、1時間乾燥）や粘度及びGPCによる分子量は次の通りであった。固形分71.8%、粘度（25℃）1,150cps、 $M_w=1,550$ 、 $M_n=1,180$

（実施例3）

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた3リットル反応器に、トリメチロールプロパン（TMP）134.2部と、前記式（2）構造を持つ化合物である3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート（ダイセル化学工業（株）製、Cyclomer M-100）1176部およびトルエン695部を仕込み、液温を35℃に昇温、次いで三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体17.6部を約3時間で滴下し、反応を行なった。滴下終了後、混合液のオキシラン酸素濃度が0.05%以下になるまで反応させた。なお、反応終了まで反応中のラジカル重合によるゲル化を防ぐために7%の酸素になる窒素と空気の混気を50ml/分で液中に通気させた。得られたポリメタクリレート系化合物の固形分（120℃、1時間乾燥）や粘度及びGPCによる分子量は次の通りであった。

固形分65.2%、粘度（25℃）90cps、酸価1.5KOHmg/g、 $M_w=1,480$ 、 $M_n=1,090$

得られたポリメタクリレート系化合物に更にテトラヒドロ無水フタル酸を以下の

ように付加反応させた。

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた500ml反応器に、ポリメタクリレート系化合物のトルエン溶液（固形分：65%）300部とテトラヒドロ無水フタル酸71部及びハイドロキノンモノメチルエーテル0.33部を仕込み、液温を90℃に昇温、次いでイミダゾール0.83部を添加し、付加反応を進め反応中経時的にサンプリングして、酸価及びGPC測定を行った。反応は10時間行い、酸価はこの反応の理論値の71KOHmg/gに対して73KOHmg/g（固形分換算酸価＝100KOHmg/g）であること、又GPC測定ではテトラヒドロ無水フタル酸による低分子量側のピークがほぼなくなったことを確認した。

得られた酸無水物付加アクリレート系化合物の固形分（120℃、1時間乾燥）や粘度及びGPCによる分子量は次の通りであった。固形分73.0%、粘度（25℃）1,460cps、 $M_w=1,570$ 、 $M_n=1,200$

（実施例4）

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた2リットル反応器に、アクリル酸（A）72部と、前記3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート910部およびトルエンを520部仕込み、液温を35℃に昇温、次いで三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体13.7部を約3時間で滴下し、反応を行なった。滴下終了後、混合液のオキシラン酸素濃度が0.05%以下になるまで反応させた。なお、反応終了まで反応中のラジカル重合によるゲル化を防ぐために7%の酸素になる窒素と空気の混気を33ml/分で液中に通気させた。得られたポリアクリレート系化合物の固形分（120℃、1時間乾燥）や粘度及びGPCによる分子量等は次の通りであった。

固形分 65.4%、粘度（25℃）75cps、 $M_w=1,380$ 、 $M_n=940$

得られたポリアクリレート系化合物に、更にテトラヒドロ無水フタル酸を以下のように付加反応させた。

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた500ml反応器に、前記ポリアクリレート系化合物のトルエン溶液（固形分：65%）300部とテトラヒドロ無水フタル酸30.2部及びヒドロキノンモノメチルエーテル0.33部を仕込み、液温を90℃に昇温、次いでイミダゾール0.83部を添加し、付加反応を進め反応中経時的にサンプリングして、酸価及びGPC測定を行った。反応は10時間行い、酸価はこの反応の理論値の34KOHmg/gに対して35KOHmg/gであること（固形分換算酸価51KOHmg/g）、又GPC測定ではテトラヒドロ無水フタル酸による低分子量側のピークがほぼなくなったことを確認した。

得られた酸無水物付加ポリアクリレート系化合物の固形分（120℃、1時間乾燥）や粘度及びGPCによる分子量は次の通りであった。固形分=68.6%、粘度（25℃）1,230cps、 $M_w=1,440$ 、 $M_n=1,010$

（比較例1）

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた2リットル反応器に、アクリル酸72部と前記3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート910部およびトルエンを165部、重合防止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.91部仕込み、液温を35℃に昇温、次いで三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体13.7部を約3時間で滴下し、反応を行う予定であったが、反応中窒素および空気からなる混気の通気をさせずに反応させたところ、ゲル化した。

（比較例2）

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた2リットル反応器に、アクリル酸72.1部と、ビニルシクロヘキセンモノエポキシド（ダイセル化学工業（株）製、CELL2000）620部およびトルエン360部を仕込み、液温を35℃に昇温、次いで三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体12.4部を約3時間で滴下し、反応を行なった。滴下終了後、混合液のオキシラン酸素濃度が0.05%以下になるまで反応させた。なお、反応終了まで反応中のラジカル重合によるゲル化を防ぐため

に7%の酸素になる窒素と空気の混気を83ml/分で液中に通気させた。

得られ化合物の粘度やGPCによる分子量等は次の通りであった。固形分=64.8%、粘度(25℃)125cps、酸価2.5KOHmg/g、 $M_w=1,890$ 、 $M_n=950$

以上のように得られた化合物(A)に更にテトラヒドロ無水フタル酸を以下のようにつ加反応させた。

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた500ml反応器に、前記化合物(A)のトルエン溶液(固形分:65%)300部とテトラヒドロ無水フタル酸42.8部及びハイドロキノンモノメチルエーテル0.33部を仕込み、液温を90℃に昇温、次いでイミダゾール0.83部を添加し、付加反応を進め、反応中経時的にサンプリングして、酸価及びGPC測定を行った。反応は10時間行い、酸価はこの反応の理論値の46KOHmg/gに対して48KOHmg/gであること(固形分換算酸価68KOHmg/g)、又GPC測定ではテトラヒドロ無水フタル酸による低分子量側のピークがほぼなくなったことを確認した。

得られた酸無水物付加化合物の固形分(120℃、1時間乾燥)や粘度及びGPCによる分子量は次の通りであった。固形分=70.6%、粘度(25℃)1,260cps、 $M_w=1,990$ 、 $M_n=1,020$

(比較例3)

比較例の一つとして、特開平6-157965に記載されているエポキシ樹脂のエポキシ基をアクリル酸やメタクリル酸で開環反応させたエポキシ(メタ)アクリレート樹脂とそれに酸無水物を付加させたものを得るために以下の合成を行った。

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた2リットル反応器に、特開昭60-166675号に記載されている方法で製造されたエポキシ化シクロヘキサンポリエーテル樹脂EHPE3150(1モルのトリメチロールプロパンと15モルのビニルシクロヘキセンモノエポキシドとの反応物をエポキシ化したもの、ダイセル化学工業(株)製、エポキシ当量178)を1000部とプロピレングリコールモノメチ

ルエーテルアセテート (MMPG-Ac) を 602 部およびジメチルベンジルアミン 21.0 部を仕込み、100℃まで昇温してEHPE3150を溶解した後、エポキシ基とカルボキシル基が当量比になる量のアクリル酸202部を1時間かけて滴下、更に100℃で熟成を7時間行った後、サンプリングを行った。

サンプルの酸価を測定すると26 KOHmg/gであったため110℃まで昇温、熟成を3時間継続した後、再度サンプリングを行い、酸価が4 KOHmg/g以下であることを確認した。なお、反応および熟成が終了するまでゲル化を防ぐために7%の酸素になる窒素と空気の混気を17ml/分で液中に通気させた。

得られた化合物の粘度やGPCによる分子量等は次の通りであった。固形分=65.5%、酸価4.8 KOHmg/g、粘度(25℃)2,150 cps、Mw=3,270、Mn=1,460

得られた化合物に、さらに、テトラヒドロ無水フタル酸を以下のように付加反応させた。

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた500ml反応器に、上記化合物のMMPG-Ac溶液(固形分:65%)300部とテトラヒドロ無水フタル酸28.1部及びハイドロキノンモノメチルエーテル0.33部を仕込み、液温を90℃に昇温、次いでイミダゾール0.83部を添加し、付加反応を進め反応中経時的にサンプリングして、酸価及びGPC測定を行った。反応は10時間行い、酸価はこの反応の理論値の32 KOHmg/gに対して33 KOHmg/gであること(固形分換算酸価48 KOHmg/g)、又GPC測定ではテトラヒドロ無水フタル酸による低分子量側のピークがほぼなくなったことを確認した。

得られた酸無水物付加ポリエーテル化合物の固形分(120℃、1時間乾燥)や粘度及びGPCによる分子量は次の通りであった。固形分=68.8%、粘度(25℃)6,350 cps、Mw=3,570、Mn=1,550

実施例及び比較例における反応組成および得られた混合液の物性を纏めて次の表1および表2に示す。

表 1 実施例と比較例の合成条件と性状

(酸無水物付加前：式(3)化合物)

Run No.	モノマー (mol比)	開始剤 (mol比)	固形分 (wt%)	粘度 (cps/25℃)	酸価 (KOHmg/g)	GPC		備考
						Mw	Mn	
実施例1	A200 (15)	TMP (1)	65.4	181	2.5	3,640	1,760	
実施例2	A200 (6)	TMP (1)	64.5	98	2.0	1,410	1,020	
実施例3	M100 (6)	TMP (1)	65.2	90	1.5	1,480	1,090	
実施例4	A200 (5)	AA (1)	65.4	75	2.1	1,380	940	
比較例1	A200 (5)	AA (1)	—	—	—	—	—	ゲル化
比較例2	CEL2000 (15)	AA (1)	64.8	125	2.5	1,890	950	
比較例3	[EHPE3150]	[AA]	65.5	2,150	4.8	3,270	1,460	

酸価*：固形分補正酸価（以下、同じ）

表 2 実施例と比較例の合成条件と性状

(酸無水物付加後：式(4)化合物)

Run No.	固形分 (wt%)	粘度 (cps/25℃)	酸価* (KOHmg/g)	GPC		備考
				Mw	Mn	
実施例 1	69.2	1,600	51	3,740	1,810	
実施例 2	71.8	1,150	103	1,550	1,180	
実施例 3	73.0	1,460	100	1,570	1,200	
実施例 4	68.6	1,230	51	1,440	1,010	
比較例 1	—	—	—	—	—	式(3)合成でゲル化
比較例 2	70.6	1,260	68	1,990	1,020	
比較例 3	68.8	6,350	48	3,570	1,550	

UV硬化物の評価

アルカリ現像型レジスト分野で使用するメタクリル酸－メタクリル酸メチル共

重合体に式(2A)の3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートを付加させた市販品(ダイセル化学工業(株)製ACA200)に実施例1~4及び比較例2~3で得られた酸末端アクリレート化合物等を配合させてUV硬化し、現像性等の評価を行った。

なお、夫々の組成物を実施例1a~4a及び比較例2b~3bとして記し、前記実施例1の二塩基酸無水物付加前のポリアクリレート系化合物を配合したものを比較例4bとした。さらに、市販の汎用6官能のアクリロイルオキシ基を有するDPHA(ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)を配合した場合や何れをも配合しない系も比較として追加した。

ここでACA200の固形分は47%であり、DPHAを含め多官能アクリレートは予めアクリレート成分をトルエンを用いて65%に調整し、光重合開始剤及び着色剤溶液を加えた配合系での硬化後固形分が約40%になるように調合した。

現像性を明確にするために着色剤として、2.0% Orasol Blue gnのMMPG-Ac溶液を、又光開始剤にはイルガキュアー907(チバスペシャリティ・ケミカルズ社製)を用いた。

これらの配合液を銅板(JIS H3100 C1160F、0.3*50*150mm)上にバーコーターで乾燥膜厚が約40 μ mになるように塗布し、80℃*40分のプレバークの後、高圧水銀灯(アイ格拉フイック(株)製ECS-301)により光量120w/cm²、ラインスピード5.0m/min、(UV照射量400mJ/cm²)を2~3回通して紫外線硬化させた。

評価項目は、プレバーク(PB)でのタックの有無と光沢である。次にUV照射後のタック、光沢、鉛筆硬度、耐溶剤性及び耐屈曲性である。さらに、硬化塗膜に1%Na₂CO₃液をスプレーし、現像所要時間と感度を確認した。

耐溶剤性評価は、照射後の塗膜をティッシュペーパー(十條キンバリー社商品名、キムワイプ)にトルエン及びMEKを夫々にしみこませたものを用いて手で100回擦り表面の変化の有無を確認した。

変化がないものを：○、変化があるものを×と表示した。

耐屈曲性評価は、照射後の塗膜を J I S K 5 4 0 0 屈曲試験器の心棒φ 1 0 m mを用いて折り曲げて塗膜の割れの有無を確認した。割れがないものを○、割れがあるものを×として表示した。

現像時間は、プレバーク後のUV照射前に塗膜表面に一部アルミ箔を巻きつけておき、照射した後に剥がして未感光部分の洗い流しに所要する時間を計った。

感度は、UV照射前にステップタブレットを貼り付け、照射後に現像液で未感光部分を洗い流して評価した。結果を表3に示す。

表 3

工程	テスト No	実施例				比較例				
		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
配合 (配合比)	ACA200	100	100	100	100	100	100	100	100	200
	実施例 1b	50								
	実施例 2b		50							
	実施例 3b			50						
	実施例 4b				50					
	比較例 2b					50				
	比較例 3b						50			
	比較例 4b							50		
	DPHA (65%)								50	
	Irg 907	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	色素 (0.02%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
乾燥後 (80℃*40分)	光沢	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	タック	○	○	○	○	×	○	×	○	○
硬化後	光沢	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	タック	○	○	○	○	×	○	△	○	○
	鉛筆硬度	4H	3H	3H	3H	6B↓	3H	2H	4H	3H
	耐溶剤性	○	○	○	○	×	○	○	○	○
	耐屈曲性*	△	○	○	○	○	×	○	△	○
	現像時間 (2 回)	26S	18S	15S	18S	15S	35S	55S	28S	28S
現像 (Na ₂ CO ₃ 1%)	(3 回)	32S	23S	21S	25S	20S	43S	59S	35S	27S
	感度 (2 回)	5	7	6	6	0	3	2	5	1
	(3 回)	6	9-10	9	8	0	5	3-4	6-7	2

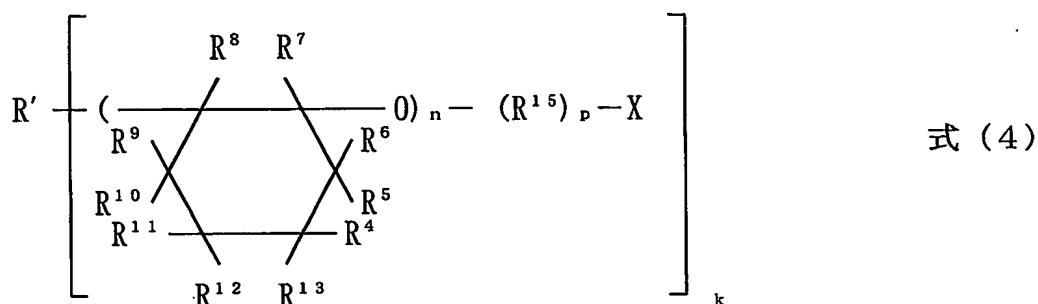
現像時間及び感度の(2回),(3回)はUV照射2回通し、3回通しを示す。

産業上の利用可能性

本発明の多官能の（メタ）アクリロイルオキシ基を有し、末端にカルボキシル基を有するポリエーテル化合物は、活性エネルギー線による硬化性に優れており、インキ、プラスチック塗料、紙印刷、フィルムコーティング、金属コーティング、家具の塗装など種々のコーティング分野、ライニング、接着剤、さらにはエレクトロニクス分野における絶縁ワニス、絶縁シート、積層板、プリント基盤、レジストインキ、半導体封止材などの多くの分野に応用が可能であり、さらに、該ポリエーテル化合物と、他の硬化性樹脂および／またはエチレン性不飽和化合物を含む硬化性樹脂組成物は、アルカリ現像性と、感度の高い画像形成材料として、プリント基板等のソルダーレジスト、顔料分散レジスト等に使用可能である。

請 求 の 範 囲

1. 1分子中に複数の重合性不飽和基と一個以上の酸基を有する下記式(4)で表されるポリエーテル化合物。



[式(4)において、

R' は1分子中に m 個の活性水素を含有する有機化合物 RH_m の残基 $-RH_{m-k}$ または該残基に由来する基(ここで、 m は1~30の整数であり、 k は1~ m である。)であり、

$R^4 \sim R^{13}$ は水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基、又は重合性不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基(ここで重合性不飽和基は $-OCO-CR^3=CR^1R^2$ を含み、 $R^1 \sim R^2$ は水素原子、 R^3 は水素原子若しくは $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基であり、炭化水素基と $-OCO-CR^3=CR^1R^2$ の間には他の基が介在していてもよい)であり、かつ、 $R^4 \sim R^{13}$ の少なくとも1つは該重合性不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基であり、

R^{15} は多塩基酸無水物の残基であり、

X は $-COOH$ 、 $-PO(OH)_a(OR)_b$ または $-SO_3R$ (ここで、 R は水素、メチル基またはエチル基であり、 a は1または0であり、 $a+b=2$ である。)であり、

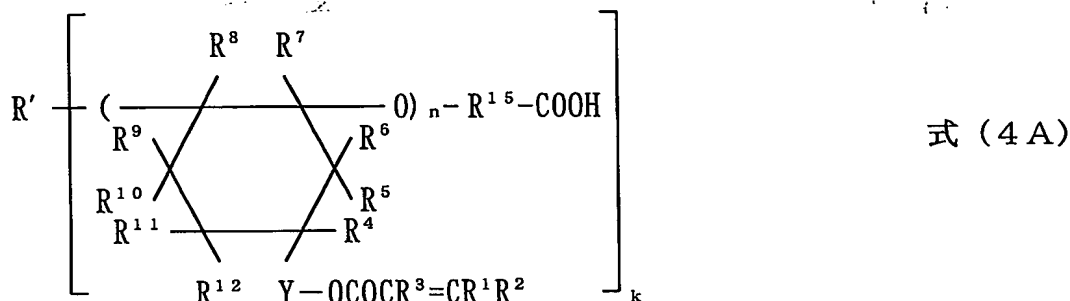
n は1以上の整数であり、1分子中における n の合計は2~50であり、

p は X が $-PO(OH)_a(OR)_b$ または $-SO_3R$ の場合は0であり、 X が $-COOH$ の場合は1以上の整数である。]

2. 重合性不飽和基が（メタ）アクリロイルオキシ基である請求項1に記載のポリエーテル化合物。

3. 酸基がカルボキシル基である請求項1に記載のポリエーテル化合物。

4. 1分子中に複数の（メタ）アクリロイルオキシ基と一個以上のカルボキシル基を有する下記式（4A）で表される請求項1に記載のポリエーテル化合物。



[式（4A）において、

R' は1分子中に m 個の活性水素を含有する有機化合物 RH_m の残基— RH_{m-k} または該残基に由来する基（ここで、 m は1～30の整数であり、 k は1～ m である。）であり、

$R^4 \sim R^{12}$ は、水素原子又は $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素であり、

— $OCO-CR^3=CR^1R^2$ は（メタ）アクリロイルオキシ基であり、

Y は以下の構造式のいずれかのものであり、

— $(CH_2)_{n1}$ —

— $(CH_2)_{n1}-(OCO(CH_2)_4)_{n2}$ —

— $(CH_2)_{n1}-(OCO(CH_2)_5)_{n2}$ —

— $(CH_2)_{n1}-(OCOCH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_2)_{n2}$ —

（ここで $n1$ は1～6であり、水素の一部はメチル基、エチル基、プロピル基で置換されていてもよく、 $n2$ は1～10である。）

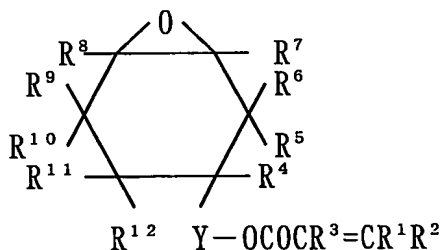
R^{15} は多塩基酸無水物が開環して生じた残基であり、

n は1以上の整数であり、1分子中における n の合計は2～50である。]

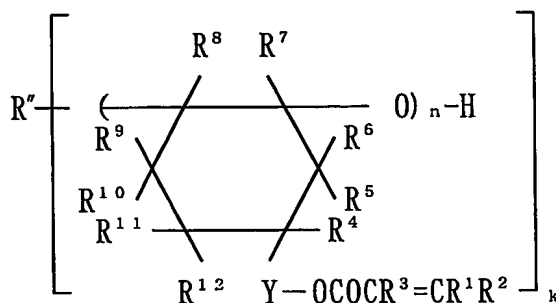
5. 多塩基酸無水物がテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フ

タル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3, 4, 5, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸の群から選ばれる少なくとも一つである請求項1から4のいずれかに記載のポリエーテル化合物。

6. 1分子中にm個の活性水素を含有する有機化合物 RH_m がカルボン酸類、アルコール類、フェノール類、アミン類、チオール類、またはシラノール類（これらを R^*H_m で表し、mは1～30の整数である。）と下記式(2A)で表される化合物とを反応させてなる下記式(3A)で表される化合物に多塩基酸無水物を反応させてなる、下記式(4A')で表される請求項1に記載のポリエーテル化合物。



式(2A)



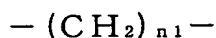
式(3A)

[式(2A)において、

R^1 および R^2 は水素原子、 R^3 は水素原子またはメチル基であり、

$R^4 \sim R^{12}$ は水素原子、メチル基、エチル基又はプロピル基であり、

Yは以下の構造式のいずれかのものであり、



(ここで $n1$ は1～6であり、水素の一部はメチル基、エチル基、プロピル基で置換されていてもよく、 $n2$ は1～10である。)]

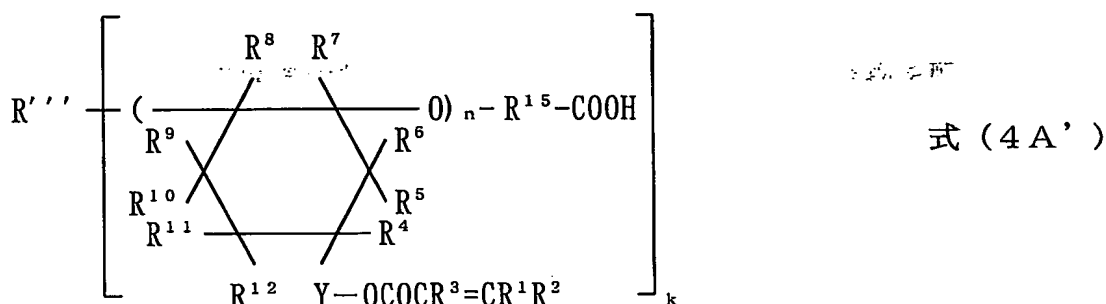
[式(3A)において、

R'' はカルボン酸類、アルコール類、フェノール類、アミン類、チオール類、ま

たはシラノール類の残基—R*H_{m-k}（ここで、mは1～30の整数であり、kは1～mである。）であり、

R¹～R¹²及びYは、式（2A）の場合と同じであり、

nは1以上の整数であり、1分子中におけるnの合計は2～50である。]



[式（4A'）において、

R'''は残基—R*H_{m-k}又は該残基の多塩基酸無水物との反応に由来する基であり、

R¹～R¹²、Y及びnは式（3A）の場合と同じであり、

R¹⁵は多塩基酸無水物の残基である。]

7. 1分子中にm個の活性水素を有する有機化合物がトリメチロールプロパンである請求項1～6のいずれかに記載のポリエーテル化合物。

8. 式（2A）で表される化合物が3，4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートである請求項6または7に記載のポリエーテル化合物。

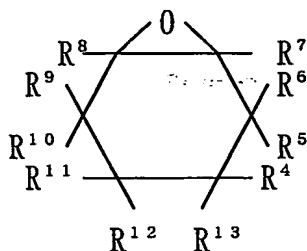
9. 酸価（固形分換算値）が5～150KOHmg/gである請求項1～8のいずれかに記載のポリエーテル化合物。

10. 請求項1～9のいずれかに記載のポリエーテル化合物と、他の硬化性樹脂および／またはエチレン性不飽和化合物を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

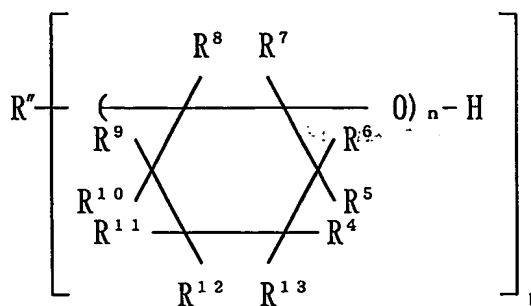
11. 他の硬化性樹脂が（メタ）アクリル酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体に請求項6に示される式（2A）で表される化合物を付加させてなる樹脂である請求項10に記載の硬化性樹脂組成物。

12. 請求項10又は11に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

13. 1分子中にm個の活性水素を有する有機化合物 RH_m （ここで、mは1～30）と下記式（2）で表される化合物を反応させて下記式（3）で表される化合物を得る工程、



式（2）



式（3）

〔式（2）において、

$R^4 \sim R^{13}$ は水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基、又は重合性不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基（ここで重合性不飽和基は $-OCO-CR^3=CR^1R^2$ を含み、 $R^1 \sim R^2$ は水素原子、 R^3 は水素原子若しくは $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基であり、炭化水素基と $-OCO-CR^3=CR^1R^2$ の間には他の基が介在していてもよい）であり、かつ、 $R^4 \sim R^{13}$ の少なくとも1つは該重合性不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基である。〕

〔式（3）において、

R' は1分子中にm個の活性水素を有する有機化合物の残基 $-RH_{m-k}$ （ここで、mは1～30の整数であり、kは1～mである。）であり、

$R^4 \sim R^{13}$ は、式（2）の場合と同じであり、

nは1以上の整数であり、1分子中におけるnの合計は2～50である。〕

及び、

上記で得られた式（3）で表される化合物に、多塩基酸無水物、リン酸、リン酸エチル、リン酸ジエチル、グルコースリン酸のモノアルキルエステルもしくはジアルキルエステル、硫酸、メチル硫酸、エチル硫酸のいずれかを反応させる工程

からなる請求項1に示される式（4）で表されるポリエーテル化合物の製造方法。

14. 当量比（式（3）で表される化合物／多塩基酸無水物）が1～30である請求項13に記載のポリエーテル化合物の製造方法。

15. 酸素を含む混合気体を反応系に通気する請求項13又は14に記載のポリエーテル化合物の製造方法。

16. 請求項1に示される式（4）で表されるポリエーテル化合物及び、他の硬化性樹脂および／またはエチレン性不飽和化合物を必須成分とする画像形成材料。

17. 他の硬化性樹脂が（メタ）アクリル酸－（メタ）アクリル酸エステル共重合体に請求項6に示される式（2A）で表される化合物を付加させてなる樹脂である請求項16に記載の画像形成材料。

第1図

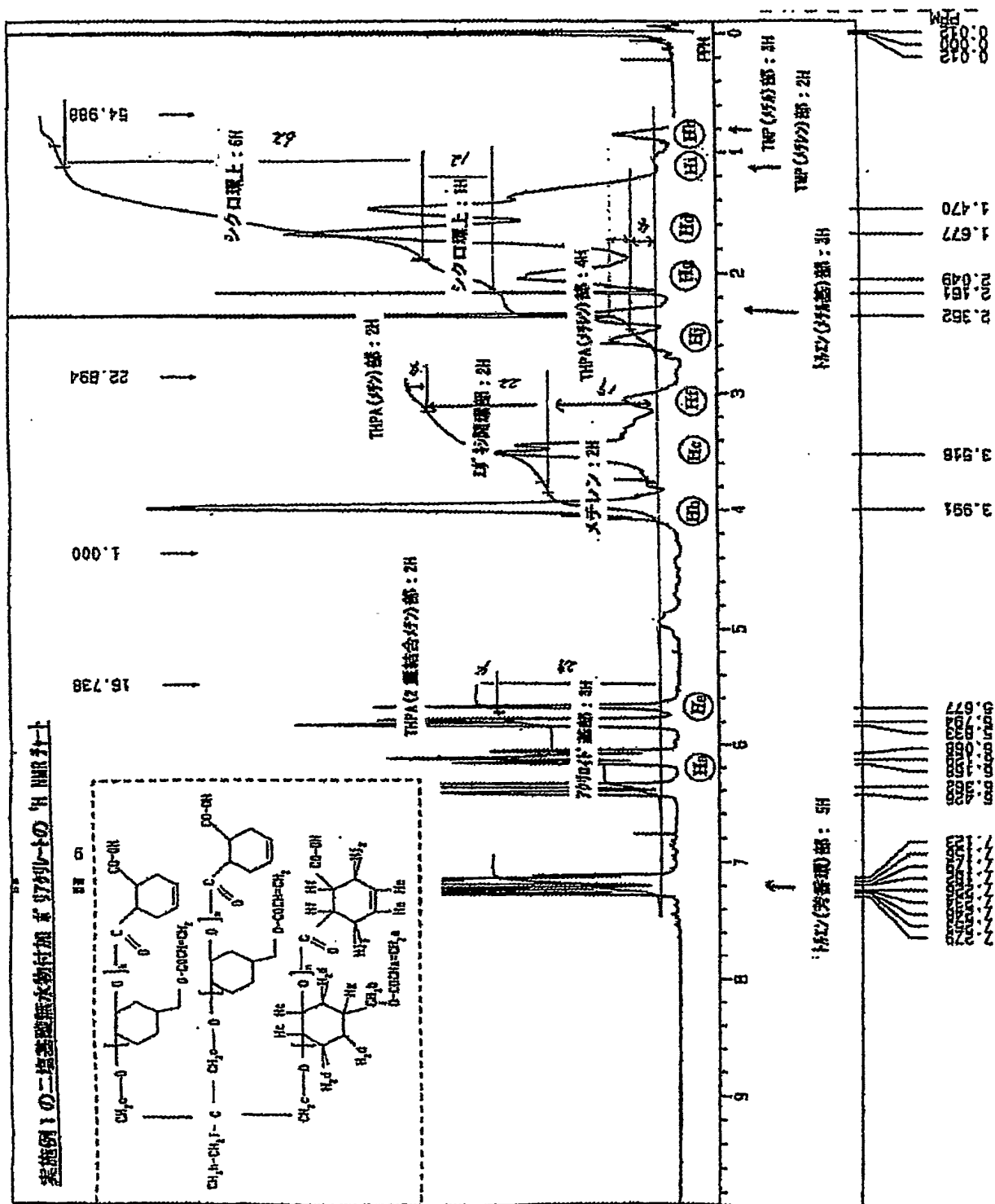
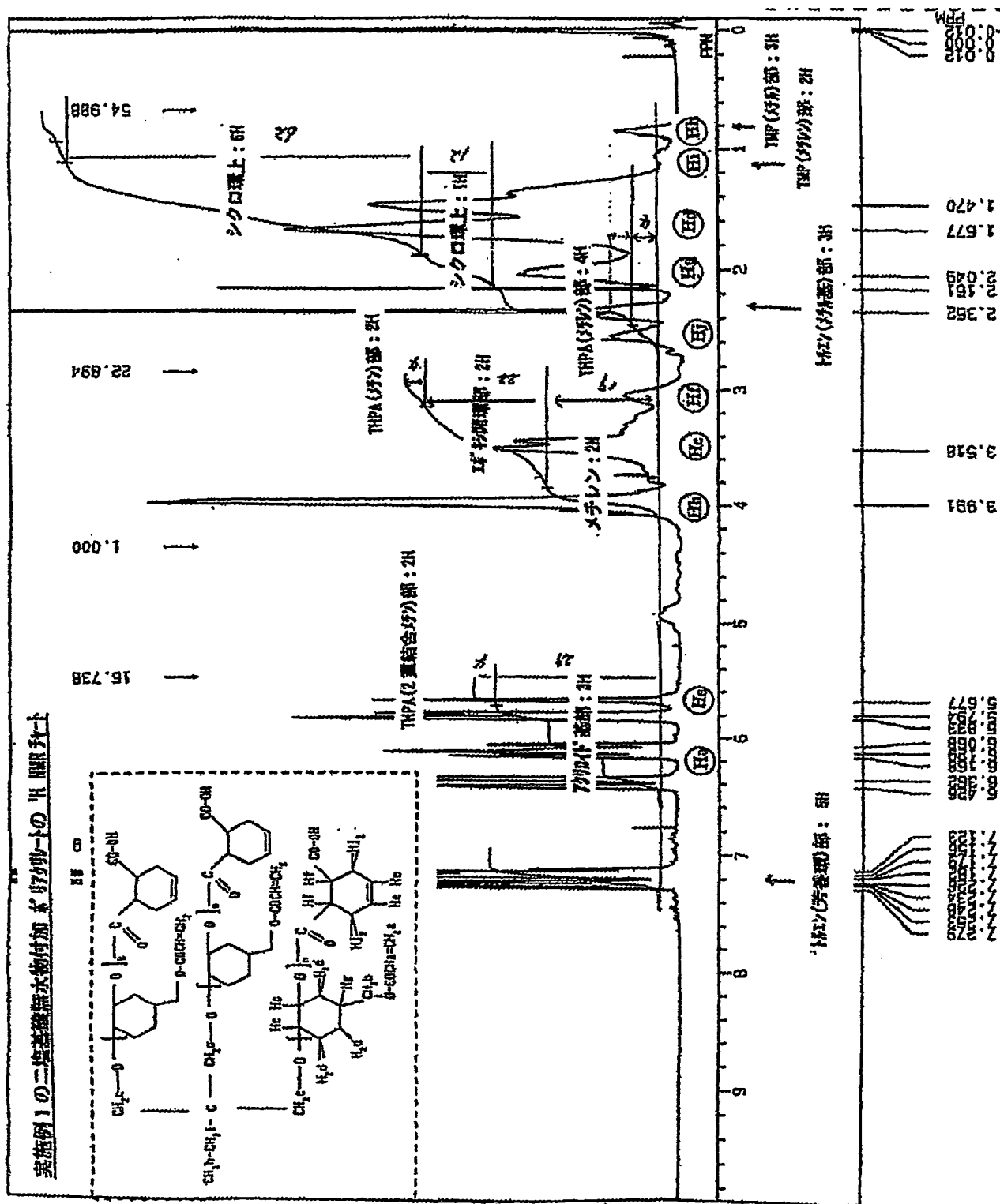


图 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
T/JP03/04195

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G65/26, C08G65/332, C08F290/14, C08F299/02,
G03F7/027, G03F7/038

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G65/26-65/28, C08G65/332, C08F290/14,
C08F299/02-299/08, G03F7/027-7/038

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 540027 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES), 05 May, 1993 (05.05.93), Claims; pages 5 to 6 & JP 05-117314 A Claims; Par. Nos. [0020], [0024], [0026]	1-15 16-17
A	JP 06-157965 A (Goo Chemical Co., Ltd.), 07 June, 1994 (07.06.94), Claims (Family: none)	1-17
A	JP 04-258617 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 14 September, 1992 (14.09.92), Claims (Family: none)	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
19 June, 2003 (19.06.03)

Date of mailing of the international search report
01 July, 2003 (01.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04195

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 04-021647 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 24 January, 1992 (24.01.92), Claims (Family: none)	1-17
A	JP 06-041787 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 15 February, 1994 (15.02.94), Claims (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 65/26、C08G 65/332、C08F290/14、
C08F299/02、G03F 7/027、G03F 7/038

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 65/26-65/28、C08G 65/332、C08F290/14、
C08F299/02-299/08、G03F 7/027-7/038

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 540027 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES) 1993. 05. 05 claim 第5頁～	1-15
A	第6頁 & JP 05-117314 A 特許請求の範囲、 【0020】、【0024】、【0026】	16-17
A	JP 06-157965 A (互応化学工業株式会社) 199 4. 06. 07 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 04-258617 A (日本化薬株式会社) 1992. 0 9. 14 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 06. 03

国際調査報告の発送日

01.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA / JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中川 淳子

4 J

2940

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 0 4 - 0 2 1 6 4 7 A (ダイセル化学工業株式会社) 1 9 9 2 . 0 1 . 2 4 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 1 7
A	J P 0 6 - 0 4 1 7 8 7 A (関西ペイント株式会社) 1 9 9 4 . 0 2 . 1 5 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 1 7